



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/11229 (43) Date de publication internationale: 11 mars 1999 (11.03.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01561 (22) Date de dépôt international: 16 juillet 1998 (16.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/10855 1er septembre 1997 (01.09.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 1, allée Louis Jouvét, F-92600 Asnières (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.
(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES COMPRISING 2-CHLORO 6-METHYL 3-AMINOPHENOL AND TWO OXIDATION BASES, AND DYEING METHOD (54) Titre: COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT DU 2-CHLORO 6-METHYL 3-AMINOPHENOL ET DEUX BASES D'OXYDATION, ET PROCEDE DE TEINTURE (57) Abstract The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratin fibres, in particular human keratin fibres such as hair, comprising 2-chloro 6-methyl 3-aminophenol as coupler, combined with at least two oxidation bases different from each other, and the dyeing method using said dyeing composition with an oxidising agent. (57) Abrégé La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur, en association avec au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Biélorus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES
KERATINIQUES COMPRENANT DU 2-CHLORO 6-METHYL
3-AMINOPHENOL ET DEUX BASES D'OXYDATION,
ET PROCEDE DE TEINTURE**

5

La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur, en association avec au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols ou encore des composés hétérocycliques tels que des dérivés de pyrimidine, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec les bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration convenablement choisis, ces derniers pouvant être notamment parmi des métadiamines aromatiques, des métaaminophénols, des métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances
5 dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et
10 être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

15 Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet allemand DE 3 016 008 des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant à titre de coupleur du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol ou du 2-méthyl 5-chloro 3-aminophénol, en association avec des bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation, telles que par
20 exemple certaines paraphénylènediamines ou du para-aminophénol. De telles compositions ne sont cependant pas entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la tenue des colorations obtenues vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux et en particulier vis à vis des shampooings et des déformations permanentes.

25 Il a également été proposé, dans les demandes de brevet WO 96/15765 et WO 96/15766, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant l'association spécifique du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur et d'une base d'oxydation particulière comme
30 la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine et/ou la tétraaminopyrimidine et certains para-aminophénols tels que par exemple le 3-méthyl 4-aminophénol, le

2-allyl 4-aminophénol ou bien encore le 2-aminométhyl 4-aminophénol. De telles compositions ne sont cependant pas non plus entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la puissance des colorations obtenues.

5 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes et particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre.

10 Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans
15 un milieu approprié pour la teinture :

- du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de coupleur,

20 - et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre ;

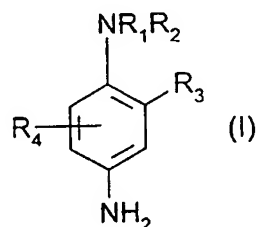
étant entendu que ladite composition ne renferme pas simultanément de la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine.

25 La composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes aux nuances variées, peu sélectives et présentant d'excellentes propriétés de résistance à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux
30 (shampooings, déformations permanentes).

Les bases d'oxydation pouvant être utilisées dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

5

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₄ représente un atome d'hydrogène d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

20

- 25 Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino,

trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus
5 particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine,
la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine,
la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine,
la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine,
la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine,
10 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)
paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl
aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la
2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine,
la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl)
15 paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la
N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl)
paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la
N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine,
la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy
20 paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)amino paraphénylènediamine, et
leurs sels d'addition avec un acide.

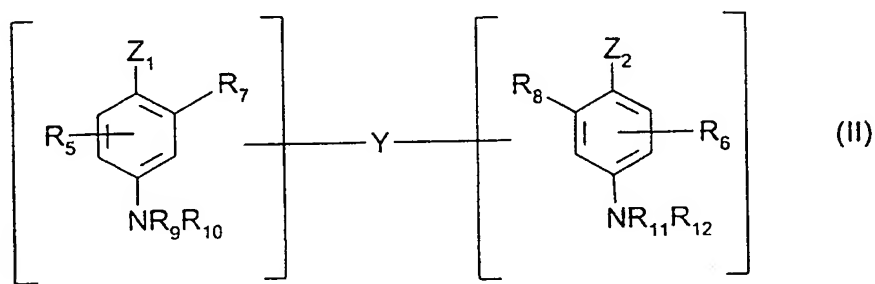
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout
particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la
25 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl
paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la
2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy
30 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

5

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un bras de liaison Y ;

- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras
5 de liaison Y par molécule.

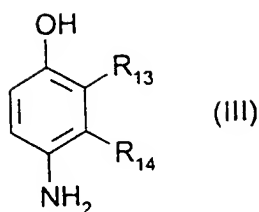
Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et
10 ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)
15 éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

25 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

- R₁₃ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₃ ou R₁₄ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés

pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

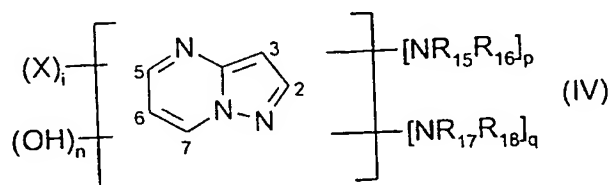
Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la
5 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy
15 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet
20 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino
25 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino
30 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le

3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino, 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



10

dans laquelle :

- R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} , identique ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyle), un radical (C_1-C_4) alkylamino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ amino alkyle en C_1-C_4 (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di-[hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$]-amino alkyle en C_1-C_4 ;
- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical $(C_1-C_4)alkyl$ amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ ou di-[hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$]-amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ -

amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- 5 - p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

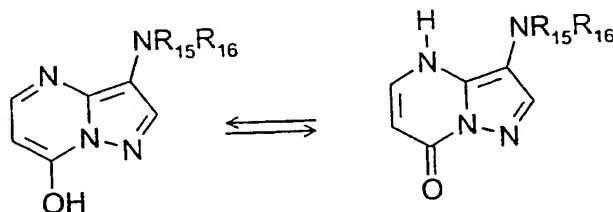
sous réserve que :

- 10 - la somme $p + q$ est différente de 0 ;
- lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes $NR_{15}R_{16}$ et $NR_{17}R_{18}$ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe $NR_{15}R_{16}$ (ou $NR_{17}R_{18}$) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

15

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :

20



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

25

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
 - 5 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 10 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 15 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- 20 - R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- 25 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 30 - A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.

- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

5

Le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide, représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

10

L'ensemble des bases d'oxydation conformes à l'invention représente de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

15

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent contenir d'autres coupleurs différents du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou des colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

20

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

25

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,

30

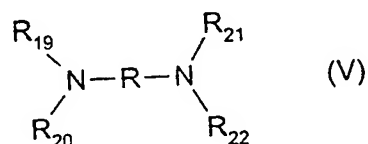
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₉, R₂₀, R₂₁ et R₂₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la

composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

5 Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50
10 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la
15 teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

20 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement
25 utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- 5 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante
- 10 telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

- Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en
- 15 limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 ET 2

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2 (*)
2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol (coupleur)	1,182	1,182
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,81	-
Sulfate de tétraaminopyrimidine (base d'oxydation)	0,13	0,13
Dichlorhydrate de 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	1,687
Support de teinture commun	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) : exemple ne faisant pas partie de l'invention

- 10 (**) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- 15 - Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- 20 - Alcool oléique 5,0 g

	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
	- Propylèneglycol	3,5	g
	- Alcool éthylique	7,0	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
5	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
10	- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une demie quantité en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 10 volumes (3 % en poids).

15

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs et sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20

La couleur de chaque mèche de cheveux teintes avec les compositions 1 et 2 a été évaluée dans le système MUNSSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA®.

25

Selon la notation MUNSSELL, une couleur est définie par l'expression $H \ V \ / \ C$ dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

Pour chaque composition, la différence entre la couleur de la mèche de cheveux gris naturels la couleur de la mèche de cheveux gris permanentés a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$\Delta E = 0,4C_0\Delta H + 6\Delta V + 3\Delta C$$

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

- 10 Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, ΔH , ΔV et ΔC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et C_0 représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.
- 15 La différence de couleur ainsi calculée et exprimée par le ΔE reflète la sélectivité des colorations qui est d'autant plus faible que la valeur du ΔE est basse.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

20

EXEMPLE	Couleur obtenue sur cheveux naturels	Couleur obtenue sur cheveux permanentés	Sélectivité de la coloration			
			ΔH	ΔV	ΔC	ΔE
1	9,4 P 2,1 / 1,6	8,1 P 1,9 / 1,3	1,3	0,2	0,3	2,9
2 (*)	4,2 P 2,6 / 2,5	3,5 P 2,0 / 1,8	0,7	0,6	0,7	6,4

Ces résultats montrent que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition tinctoriale conforme à l'invention de l'exemple 1, c'est à dire contenant l'association spécifique du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol de la paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine est nettement moins

25

- sélective que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition de l'exemple 2 ne faisant pas partie de l'invention car contenant l'association du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol, de la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine telle que décrite dans la demande de brevet WO96/15765.

EXEMPLES 3 à 5 DE TEINTURE

- 10 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	3	4	5
2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol (coupleur)	0,471	0,471	0,471
Tétrachlorhydrate de N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol (base d'oxydation)	0,259	-	-
Para-aminophénol (base d'oxydation)	-	0,163	-
Dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine (base d'oxydation)	-	-	0,166
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	0,162	-
Sulfate de N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	-	0,22
Dichlorhydrate de 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole (base d'oxydation)	0,319	-	-
Support de teinture commun n°2	(***)	(***)	-
Support de teinture commun n°3	-	-	(****)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(***) support de teinture commun n°2 :

	- Ethanol à 96 °	18	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 %	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
5	- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10	g

(****) support de teinture commun n°3 :

	- Ethanol à 96 °	18	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 %	0,68	g
10	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
	- Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1,5M / 1M)	10	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par
15 une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH de TEINTURE	NUANCE OBTENUE
3	$10 \pm 0,2$	Violine cendré
4	$10 \pm 0,2$	Rouge acajou
5	$6,8 \pm 0,2$	Cendré violine

REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

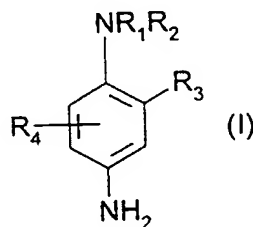
- du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de coupleur,
- et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre ;

10

étant entendu que ladite composition ne renferme pas simultanément de la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

3. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



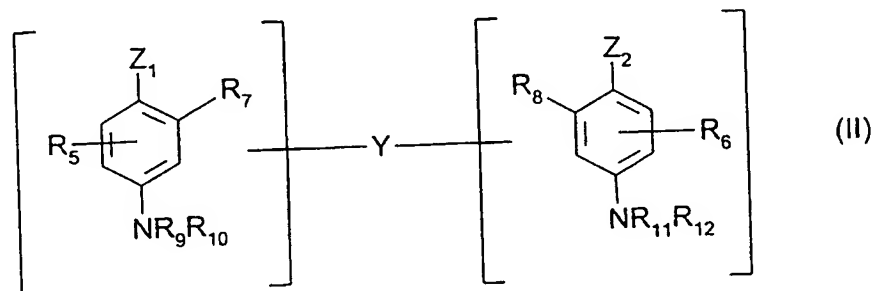
dans laquelle :

- 25 - R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-

- C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄ ;
 - R₄ représente un atome d'hydrogène d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (I) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)amino paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

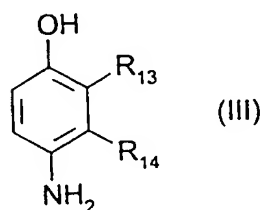
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (II) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

7. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

- R₁₃ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₃ ou R₁₄ représente un atome d'hydrogène.

8. Compositions selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représente de 0,0001 à 5% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représente de 0,005 à 3% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs
15 mélanges.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
- 20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 25 19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au
30 moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une

composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
5 présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides.

21. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs
10 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No

PCT/FR 98/01561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 15765 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND) 30 May 1996 cited in the application see page 13; examples B1-B3 ---	1
X	WO 96 15766 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND) 30 May 1996 cited in the application see page 14; table 2 ---	1
X	DE 41 22 748 A (WELLA AG) 14 January 1993 see the whole document ---	1
X	EP 0 063 736 A (HENKEL KGAA) 3 November 1982 see page 4, paragraph 3 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 1998

Date of mailing of the international search report

04/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/FR 98/01561

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 039 030 A (HENKEL KGAA) 4 November 1981 see the whole document ---	1
A	DE 43 44 551 A (HENKEL KGAA) 29 June 1995 see the whole document ---	1
A	DE 42 05 329 A (HENKEL KGAA) 26 August 1993 see the whole document ---	1
A	WO 94 27564 A (OREAL ;LAGRANGE ALAIN (FR); VANDENBOSCHE JEAN JACQUES (FR); COTTER) 8 December 1994 see the whole document ---	1
A	EP 0 591 059 A (OREAL) 6 April 1994 see the whole document ---	1
A	WO 90 12562 A (HENKEL KGAA) 1 November 1990 see page 11; table 1 ---	1
A	EP 0 256 468 A (HENKEL KGAA) 24 February 1988 see page 8; table 2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9615765 A	30-05-1996	DE 4440957 A EP 0792139 A JP 10508861 T	23-05-1996 03-09-1997 02-09-1998
WO 9615766 A	30-05-1996	DE 4440955 A EP 0792140 A JP 10508862 T	23-05-1996 03-09-1997 02-09-1998
DE 4122748 A	14-01-1993	JP 5186319 A	27-07-1993
EP 0063736 A	03-11-1982	DE 3115643 A AT 17314 T DK 128282 A,B, FI 820988 A,B, JP 1590360 C JP 2016282 B JP 57183710 A US 4838893 A	16-12-1982 15-01-1986 19-10-1982 19-10-1982 30-11-1990 16-04-1990 12-11-1982 13-06-1989
EP 0039030 A	04-11-1981	DE 3016008 A AT 8497 T	29-10-1981 15-08-1984
DE 4344551 A	29-06-1995	WO 9517877 A	06-07-1995
DE 4205329 A	26-08-1993	WO 9316679 A	02-09-1993
WO 9427564 A	08-12-1994	FR 2705565 A AT 157244 T AU 678254 B AU 6849794 A CA 2141062 A CN 1110048 A DE 69405195 D DE 69405195 T DK 652742 T EP 0652742 A ES 2105716 T JP 7509496 T PL 307064 A US 5703266 A	02-12-1994 15-09-1997 22-05-1997 20-12-1994 08-12-1994 11-10-1995 02-10-1997 02-01-1998 20-04-1998 17-05-1995 16-10-1997 19-10-1995 02-05-1995 30-12-1997
EP 0591059 A	06-04-1994	FR 2696344 A AT 164997 T CA 2107379 A DE 69317975 D DE 69317975 T ES 2115035 T JP 6192055 A US 5534036 A	08-04-1994 15-05-1998 03-04-1994 20-05-1998 06-08-1998 16-06-1998 12-07-1994 09-07-1996
WO 9012562 A	01-11-1990	DE 3913477 A DE 59003368 D EP 0470099 A JP 4504717 T	25-10-1990 09-12-1993 12-02-1992 20-08-1992
EP 0256468 A	24-02-1988	DE 3627922 A JP 63051378 A US 4745652 A	03-03-1988 04-03-1988 24-05-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 98/01561

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15765 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND) 30 mai 1996 cité dans la demande voir page 13; exemples B1-B3 ---	1
X	WO 96 15766 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND) 30 mai 1996 cité dans la demande voir page 14; tableau 2 ---	1
X	DE 41 22 748 A (WELLA AG) 14 janvier 1993 voir le document en entier ---	1
X	EP 0 063 736 A (HENKEL KGAA) 3 novembre 1982 voir page 4, alinéa 3 ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 98/01561

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 039 030 A (HENKEL KGAA) 4 novembre 1981 voir le document en entier ---	1
A	DE 43 44 551 A (HENKEL KGAA) 29 juin 1995 voir le document en entier ---	1
A	DE 42 05 329 A (HENKEL KGAA) 26 août 1993 voir le document en entier ---	1
A	WO 94 27564 A (OREAL ;LAGRANGE ALAIN (FR); VANDENBOSCHE JEAN JACQUES (FR); COTTER) 8 décembre 1994 voir le document en entier ---	1
A	EP 0 591 059 A (OREAL) 6 avril 1994 voir le document en entier ---	1
A	WO 90 12562 A (HENKEL KGAA) 1 novembre 1990 voir page 11; tableau 1 ---	1
A	EP 0 256 468 A (HENKEL KGAA) 24 février 1988 voir page 8; tableau 2 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem : Internationale No

PCT/FR 98/01561

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9615765 A	30-05-1996	DE 4440957 A EP 0792139 A JP 10508861 T	23-05-1996 03-09-1997 02-09-1998
WO 9615766 A	30-05-1996	DE 4440955 A EP 0792140 A JP 10508862 T	23-05-1996 03-09-1997 02-09-1998
DE 4122748 A	14-01-1993	JP 5186319 A	27-07-1993
EP 0063736 A	03-11-1982	DE 3115643 A AT 17314 T DK 128282 A,B, FI 820988 A,B, JP 1590360 C JP 2016282 B JP 57183710 A US 4838893 A	16-12-1982 15-01-1986 19-10-1982 19-10-1982 30-11-1990 16-04-1990 12-11-1982 13-06-1989
EP 0039030 A	04-11-1981	DE 3016008 A AT 8497 T	29-10-1981 15-08-1984
DE 4344551 A	29-06-1995	WO 9517877 A	06-07-1995
DE 4205329 A	26-08-1993	WO 9316679 A	02-09-1993
WO 9427564 A	08-12-1994	FR 2705565 A AT 157244 T AU 678254 B AU 6849794 A CA 2141062 A CN 1110048 A DE 69405195 D DE 69405195 T DK 652742 T EP 0652742 A ES 2105716 T JP 7509496 T PL 307064 A US 5703266 A	02-12-1994 15-09-1997 22-05-1997 20-12-1994 08-12-1994 11-10-1995 02-10-1997 02-01-1998 20-04-1998 17-05-1995 16-10-1997 19-10-1995 02-05-1995 30-12-1997
EP 0591059 A	06-04-1994	FR 2696344 A AT 164997 T CA 2107379 A DE 69317975 D DE 69317975 T ES 2115035 T JP 6192055 A US 5534036 A	08-04-1994 15-05-1998 03-04-1994 20-05-1998 06-08-1998 16-06-1998 12-07-1994 09-07-1996
WO 9012562 A	01-11-1990	DE 3913477 A DE 59003368 D EP 0470099 A JP 4504717 T	25-10-1990 09-12-1993 12-02-1992 20-08-1992
EP 0256468 A	24-02-1988	DE 3627922 A JP 63051378 A US 4745652 A	03-03-1988 04-03-1988 24-05-1988